

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07037716 A**

(43) Date of publication of application: **07.02.95**

(51) Int. Cl

H01F 7/02

H01F 1/053

(21) Application number: **05179534**

(22) Date of filing: **21.07.93**

(71) Applicant: **HITACHI METALS LTD**

(72) Inventor: **ENDO MINORU
SHINDO MIKIO**

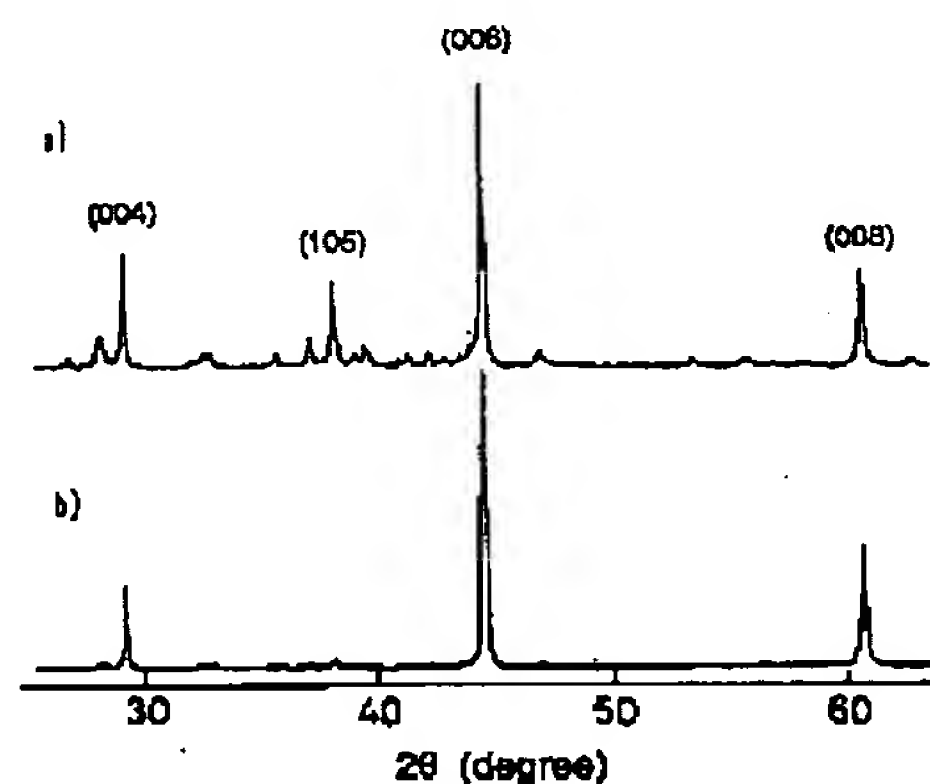
(54) **RARE EARTH PERMANENT MAGNET AND ITS
MANUFACTURE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide high-performance magnet material which has excellent orientation by suppressing magnetic powder coagulation, allowing orientation within the magnetic field and molding and sintering the powder.

CONSTITUTION: $R_2Fe_{14}B$ intermetallic compound is made the major phase. (R is at least one of rare earth elements which contain Nd, Pr, Ce and Dy). The value of $I(006)/I(105)$ is made 1.0 or more for forming vertical magnetic field and 0.8 or more for forming horizontal magnetic field. (The value $I(006)/I(105)$ indicates the X-ray diffraction strength of the (006) plane and the (105) plane of Nd_2Fe_{14} crystal. The condition of X-ray irradiation is a Cu target and $2\theta/\theta$ scan).

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-37716

(43)公開日 平成7年(1995)2月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F	7/02	E	H 0 1 F	1/ 04
	1/053			H

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-179534

(22)出願日 平成5年(1993)7月21日

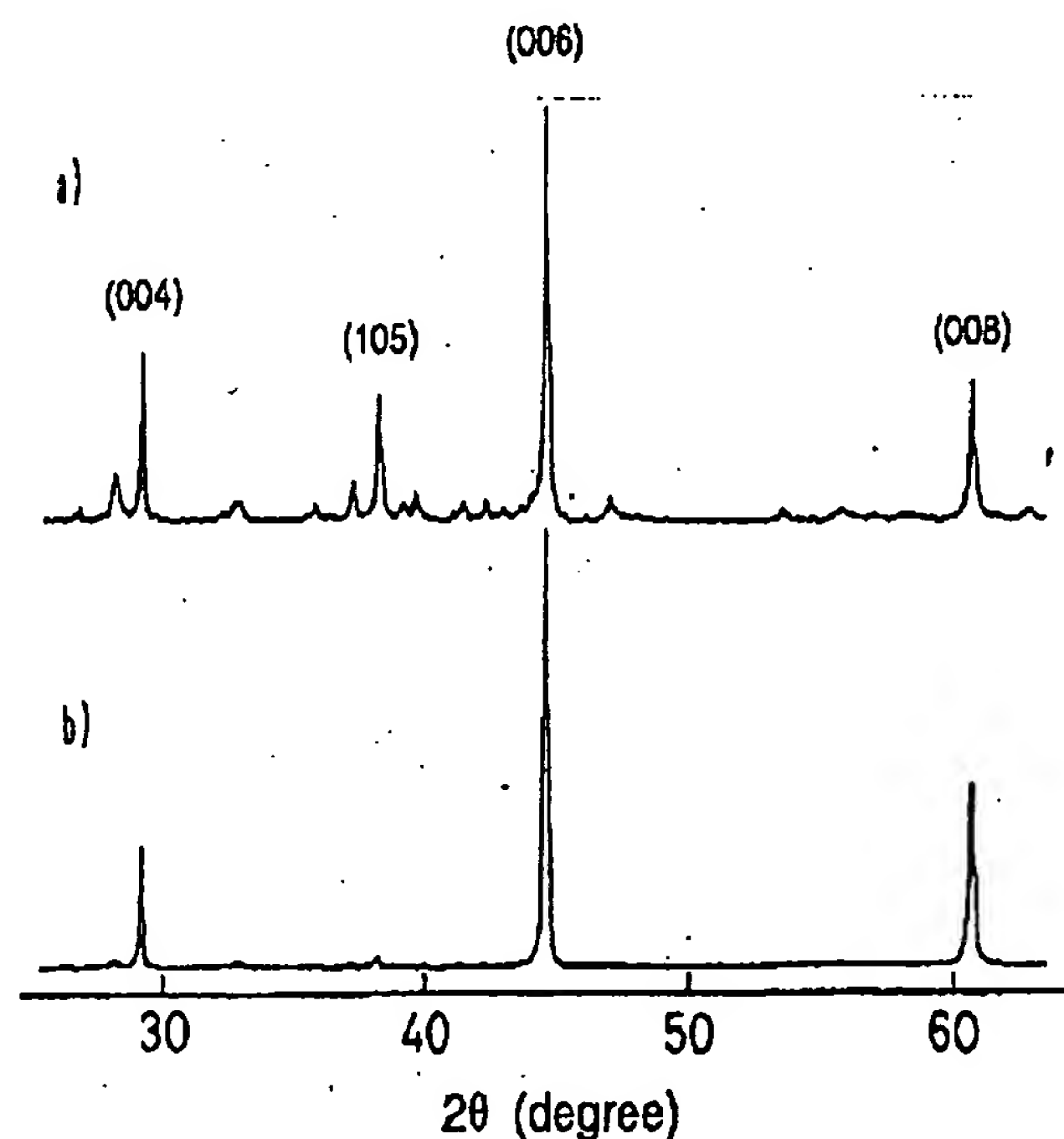
(71)出願人 000005083
日立金属株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72)発明者 遠藤 実
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内
(72)発明者 新藤 幹夫
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内
(74)代理人 弁理士 大場 充

(54)【発明の名称】 希土類永久磁石およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 粉末同士の磁気凝集を抑えて磁界中配向を行い、これを成形、焼結して、配向度の良好な高性能磁石材料を提供する。

【構成】 $R_2Fe_{14}B$ 金属間化合物を主相とし、(ここで、RはNd, Pr, Ce, Dyを含む希土類元素のうち少なくとも1種、 $I(006)/I(105)$ (ここで、 $I(006)/I(105)$ は $Nd_2Fe_{14}B$ の結晶における(006)面と(105)面のX線回折強度を示す。X線照射条件は、Cuターゲット、 $2\theta/\theta$ スキャン。)が、縦磁場成形の場合1.0以上、横磁場成形の場合0.8以上であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $R_2Fe_{14}B$ 金属間化合物を主相とし、
（ここで、RはNd, Pr, Ce, Dyを含む希土類元素のうち少なくとも1種、

$I(006)/I(105)$ （ここで、 $I(006)/I(105)$ は $Nd_2Fe_{14}B$ の結晶における(006)面と(105)面のX線回折強度を示す。X線照射条件は、Cuターゲット、 $2\theta/\theta$ スキャン。）が、横磁場成形の場合1.0以上、縦磁場成形の場合0.8以上であることを特徴とする希土類永久磁石。

【請求項2】 $I(006)/I(105)$ が横磁場成形の場合に1.2以上である請求項1に記載の希土類永久磁石。

【請求項3】 $I(006)/I(105)$ が縦磁場成形の場合に1.0以上である請求項1に記載の希土類永久磁石。

【請求項4】 希土類永久磁石が、 $R_aFe_bCo_cB_dA_dM_f$

（ここで、RはNd, Pr, Ce, Dyを含む希土類元素のうち少なくとも1種、ADはAl, Cu, Zn, Gaのうち少なくとも一種で、

MはV, Mo, Nb, Wのうち少なくとも1種で、

$5 \leq a \leq 18 \text{ at } \%$ 、 $6.5 \leq b \leq 8.5 \text{ at } \%$ 、 $0 \leq c \leq 3.0 \text{ at } \%$ 、 $4 \leq d \leq 1.5 \text{ at } \%$ 、 $0 \leq e \leq 7 \text{ at } \%$ 、 $0 \leq f \leq 7 \text{ at } \%$ ）の組成からなる請求項1～3のいずれかに記載の希土類永久磁石。

【請求項5】 希土類永久磁石合金粉末を磁気凝集を抑制しつつ磁場中成形して成形体を得、この成形体を焼結することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項6】 希土類永久磁石合金粉末を成形圧が0.15～0.5 t/cm²の範囲で磁場中成形して成形体を得、この成形体を焼結することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項7】 希土類永久磁石合金粉末を磁気凝集を抑制しつつ成形圧が0.15～0.5 t/cm²の範囲で磁場中成形して成形体を得、この成形体を焼結することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項8】 希土類永久磁石合金粉末を磁気凝集を抑制しつつ成形圧が0.15～0.5 t/cm²の範囲で磁場中成形して成形体を得、この成形体を焼結することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、VCM（ボイスコイルモータ）、回転機器等に使用される高性能希土類永久磁石に関するものである。

【0002】

【従来の技術】Nd-Fe-B系磁石（特公昭63-65742号）は飽和磁化が大きく、高エネルギー積が得られることから幅広い用途に使用されるようになった。これまで問題とされていた耐熱性および耐食性といった問題はある程度解決され、実用上は問題ない状況にある。最大エネルギー積も30～45 MGOeのものが生産されるようになった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】Nd-Fe-B磁石については耐熱性、耐食性といった問題点もあるが、磁気特性の向上が最重要課題であることには変わりない。Nd-Fe-B磁石の特性を向上させる手法としては、磁石内の酸素量を減らして主相（ $Nd_2Fe_{14}B$ ）体積率を向上すること、組成を化学量論組成（ $Nd_2Fe_{14}B$ ）に近づけること、さらには主相の配向度を向上させること、が掲げられる。酸素量については、製造工程中における酸素との接触を極力回避することにより5000 ppm以下のものが量産で、また実験室レベルでは1000 ppm程度のものが得られるようになり、酸素量低減による磁気特性向上はほぼ飽和指定する。したがって、これ以上酸素量を低下させても、それに見合うだけの大きな特性向上は望めない。一方、配向度は現状の量産レベルで横磁場成形（粉末成形の際の加圧方向と配向磁場の方向が直交）の場合、配向度（飽和磁化と残留磁束密度の比）は $B_r/M_s = 92 \sim 94 \%$ 程度、縦磁場成形（粉末成形の際の加圧方向と配向磁場の方向が平行）で $B_r/M_s = 88 \sim 90 \%$ 程度が得られている。実験室レベルでも横磁場成形では最高 $B_r/M_s = 95 \%$ 程度、縦磁場で $B_r/M_s = 93 \%$ 程度が得られているものの、酸素量低減に比べると改善の余地が大きい。そこで本発明は、R-Fe-B系磁石の配向度を向上させることを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】R-Fe-B系磁石は、一般に合金溶解・ casting、粉砕、磁場中成形、焼結、および熱処理から工程を順次経て製造される。これまで配向度については、焼結体における配向度だけが検討されていたが、本発明者は、各製造工程の配向度に与える影響を検討した。詳しくは後述するが、検討の結果、微粉末に磁場を印加した時得られる初期配向、成形による配向の乱れ、最後に焼結過程における配向の変化、が重要であることを知見した。特に、初期配向が重要であり、この時の配向が悪いとこの後の過程を最適化しても良い結果は得られないことが判明した。そして、配向度が最大のものが得られるよう製造過程を最適化することにより従来にない高い配向度の磁石が得られることを確認した

【0005】Nd-Fe-B磁石の主相である正方晶の $Nd_2Fe_{14}B$ 相は、C軸方向の磁化が大きいため、X線による(004)、(006)、(008)面の回折強度が大きく、(105)面の回折強度が小さいほど配向度が高いことを示す。本願発明によると、焼結体の磁界配向方向に垂直な面のX線回折において、(006)面の回折強度が高く、(105)面の回折強度は弱い、極めて配向度の高い磁石が得られる。具体的には、 $R_2Fe_{14}B$ 金属間化合物を主相とし、（ここで、RはNd, Pr, Ce, Dyを含む希土類元素のうち少なくとも1種、 $I(006)/I(105)$ （ここで、 $I(0$

06) / I (105) は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結晶における (006) 面と (105) 面の X 線回折強度を示す。X 線照射条件は、Cu ターゲット、 $2\theta/\theta$ スキャン。) が、横磁場成形の場合 1.0 以上、縦磁場成形の場合 0.8 以上である希土類鉄系永久磁石が得られる。

【0006】以下に、初期配向、成形による配向の乱れ、および焼結過程における配向の変化、についての検討結果を示す。

(1) 初期配向

Nd Dy Fe Co B Nb Al の組成を有する溶解合金を作製し、水素処理を行い粗粉碎粉末を得、さらにジェットミルにより微粉碎して平均粒径 $5\mu\text{m}$ の微粉末を得た。この微粉末を用いて、磁界を印加した際の初期配向を調べた。電磁石の間に前記微粉末を充填したカプセルを配置し、磁界を印加 (5 kOe, 15 kOe, 25 kOe) した後にアセトンで希釈した接着剤をカプセル内に流し込み、次いでアセトンを蒸発させ固化させた。得られた試料の配向方向における結晶配向を X 線で調べると図 1 のような結果になった。図 1 より、印加磁界が大きくなるにつれ、(105) 面に対する (006) 面の相対強度が増加していることがわかる。しかし、印加磁界を大きくしても、それに見合うだけの配向度の改善は見られないことが判明した。これは、磁性粉末同士が磁気凝集を引き起こし、強い印加磁界を与えても微粉末の結晶方位が完全に揃わないためと考えられる。なお、得られた I (006) / I (105) は印加磁界が 25 kOe の場合 3.1、印加磁界が 15 kOe の場合 2.1、印加磁界が 5 kOe の場合 2.1 であった。

【0007】そこで粘性の高い接着剤を微粉末に添加して配向時における磁気凝集を抑制したところ、ほぼ単結晶に近い高い配向度が得られることがわかった。図 2 にその例を示す。通常の状態では単に磁界を印加しただけでは高い配向度は得られないが、磁気凝集の発生を防止することにより、図 2 (b) に示すようにほぼ (004), (006), (008) 面の回折強度が見られるだけという単結晶に近い配向度が得られている。この場合の I (006) / I (105) は 3.5 であった。印加磁界は 25 kOe である。このように微粉粒子間に適度な粘性を持った添加剤を加えると磁気凝集は抑えられる。

【0008】(2) 成形による配向の乱れ

以上の検討と同様の微粉末を用い、成形圧を変化させて金型成形を行って成形体を得た。この成形体における配向方向に垂直な面について X 線回折を行ない、成形による配向の乱れを調査した。なお、印加磁界は 25 kOe である。図 3 にその結果を示すが、成形圧の増加にともない I (006) / I (105) が小さく、つまり配向度が低下しており、成形により配向が乱されることが明らかとなった。また、成形圧の低い領域で I (006) / I (105) が大きい値を示しており、この領域で成形

することにより初期配向の低下を防止することができる。以上の検討結果まとめると、焼結体の配向度を向上させるには、粉末同士の磁気凝集を抑制することにより磁界を印加した時に得られる初期配向を高め、その状態を維持するために低圧の成形を行うことが重要である。

【0009】(3) 焼結過程における配向の変化
成形圧が 0.17 t/cm^2 と 2.0 t/cm^2 で成形した成形体と、これを焼結した後の焼結体の I (006) / I (105) を比較した。結果を図 4 に示す。成形圧が 0.17 t/cm^2 の場合の I (006) / I (105) は、成形体で焼結体で 1.8 であったが焼結体では 1.25 まで低下した。成形圧が 2.0 t/cm^2 の場合の I (006) / I (105) は、成形体で 1.0 であったが、焼結体では 1.14 まで向上した。一般には焼結過程で粒成長が生じ、これにともない焼結体の配向度は成形体に比べ向上すると考えられている。しかし、 2.0 t/cm^2 で成形したものは焼結後の配向度が良くなっているものの、 0.17 t/cm^2 で成形したものは焼結後に配向度が低下している。これは非常に成形体密度の低い状態で焼結されているため、焼結における収縮過程で結晶粒が不必要に運動し、そのために配向が乱される効果によるものと考えられる。しかし、 0.17 t/cm^2 で成形した例から、低圧成形により成形体における配向度を高めておけば、焼結過程で配向が乱れたとしても焼結体における配向度は依然高いレベルにあり、初期配向を向上・維持することが重要であることもわかる。

【0010】本発明永久磁石の組成としては、下記の範囲から選択すればよい。

$R_a\text{Fe}_b\text{Co}_c\text{B}_d\text{Al}_e\text{M}_f$

ここで、R は Nd, Pr, Ce, Dy を含む希土類元素のうち少なくとも 1 種、AD は Al, Cu,

Zn, Ga のうち少なくとも 1 種で、M は V, Mo, Nb, W のうち少なくとも 1 種で、 $5 \leq a \leq 18\text{ at}\%$ 、 $6.5 \leq b \leq 8.5\text{ at}\%$ 、 $0 \leq c \leq 3.0\text{ at}\%$ 、

$4 \leq d \leq 1.5\text{ at}\%$ 、 $0 \leq e \leq 7\text{ at}\%$ 、 $0 \leq f \leq 7\text{ at}\%$

【0011】本発明において希土類元素 R は $5\text{ at}\%$ 以上、 $18\text{ at}\%$ 以下で、好ましくは $10\text{ at}\%$ 以上、 $16\text{ at}\%$ 以下の範囲で含有される。R は Pr, Nd の場合に高い磁気特性が得られ、Tb や Dy を含む場合に大きい保磁力が得られる。特に Dy を用いた場合、Nd と Dy の比率としては $99.95 : 0.05$ から $80 : 20$ の範囲がコスト的に好ましく、飽和磁化を大きく減少させずに、高保磁力が得られるため望ましい。

【0012】Fe は $6.5 \leq b \leq 8.5\text{ at}\%$ の範囲で含まれる。 $6.5\text{ at}\%$ 未満では飽和磁化が低く、また $8.5\text{ at}\%$ を越えると保磁力が著しく低下するからである。

【0013】Co は前述のように耐食性と熱安定性向上に寄与する元素であり、 $3.0\text{ at}\%$ 以下の範囲で含まれ

5

る。30at%を越えると飽和磁化と保磁力が低下し、好ましくない。なお、FeとCoの比率は、適度な角型性と保磁力を保持するため99.95:0.05から77:23の範囲にするのが望ましい。

【0014】Bの量は $4 \leq d \leq 15$ at%が好ましく、この範囲外では残留磁束密度と保磁力が小さくなる。

【0015】ADはAl, Cu, Zn, Gaの内少なくとも一種であり、保磁力向上に寄与する元素であるが、7at%を越えると残留磁束密度を低下させるので7at%以下とする。良好な磁気特性は $0.01 \leq e \leq 4$ at%の範囲とするのが好ましい。

【0016】M元素はV, Mo, Nb, Wのうち少なくとも一種で、結晶粒成長抑制および熱安定性向上に高かのある元素であるが、過剰に含まれると飽和磁化を低下させるので添加する場合は7at%以下とするのが好ましい。以上の組成範囲のうち、特に高い磁気特性を得るには下記の組成とするのがよい。

$R_a Fe_b Co_c B_d AD_e M_f$

ここで、RはNd, Pr, Ce, Dyを含む希土類元素のうち少なくとも一種、ADはAl, Cu, Zn, Gaのうち少なくとも一種で、MはV, Mo, Nb, Wのうち少なくとも一種で、 $12 \leq a \leq 14$ at%

%, $65 \leq b \leq 85$ at%, $0 \leq c \leq 6$ at%, $5.8 \leq d \leq 6.5$ at%, $0 \leq e \leq 1.5$ at%, $0 \leq f \leq 1$ at%

【0017】次に本発明磁石の製造方法について説明する。本発明磁石は、焼結法により作製することができる。所定組成の溶融合金を作製し、このインゴットに水素吸蔵・脱水素処理を施した後、さらにジェットミル等により粉砕して微粉末を得て、その後に磁場中成形、焼結する方法である。微粉砕においては、保磁力を著しく下げない程度に粒径が粗く、分布が揃っていることが望ましい。成形前の微粉末には磁気凝集を抑制するための添加剤、例えばパラフィン、樟腦、オレイン酸、鉱物油等を加える。ただし、この添加剤の粘性が低いと配向に悪影響を与えるので、十分な成形体強度を有し、且つ配向が最大になるように粘性を調整しなければならない。成形する前の磁界印加においては、特に磁界の平行性を良くし、且つ磁界強度を大きくし、磁界の立ち上がりを急峻にすることにより微粉末を効率良く配向できる。また、磁化印加時に振動、超音波を与えることも効果がある。成形は初期配向を乱さないように、低圧でしかも瞬間的に加圧することが好ましい。焼結過程では結晶粒成長を起こさせ、配向を良く揃えることも重要となる。

【0018】

6

【実施例】以下では実施例により本発明を詳細に説明する。

(実施例1) $Nd_{12.8} Fe_{80.7} Co_{4.5} B_{6.5} Ga_{0.1}$ (at. %)なる組成の合金を作製し、水素処理を行った。得られた粗粉を酸素量をコントロールしたジェットミル粉砕を行い、平均粒径 $4 \mu m$ の微粉末を得た。この粉末に鉱物油を添加し、大気に触れないようにして磁場中成形し(横磁場成形)、焼結した。磁石内の酸素量は 14 ± 10 ppmで窒素量は43ppmであった。なお、印加磁界は25kOe、成形圧は $0.17 t/cm^2$ 、焼結は真空中で $1090^\circ C \times 1 hr.$ である。以上の焼結体の $I(006)/I(105)$ は、1.35である。また、得られた焼結体を熱処理($540^\circ C \times 1 hr.$)した後、磁気特性を測定した。測定は $24^\circ C$ で温度制御された状態で行われた。また、磁化の値はNi標準で正確に校正した。その結果、 $Br = 14.88 kG$, $iHc = 8.3 kOe$, $(BH)_{max} = 52.7 MGOe$ 、配向度(Br/Ms)=96%の特性が得られた。その減磁曲線を図5に示す。

【0019】この磁石の $(BH)_{max}$ は現状報告されている永久磁石としては世界最高であり、配向度が極めて高い。ちなみにこれまでの最高特性は $(BH)_{max} = 50.6 MGOe$ (磁気測定温度: $20^\circ C$ 、組成: $Nd_{12.8} Fe_{80.7} B_{6.5}$ 、酸素量:1100ppm, M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura and Y. Matsuura, Jpn. J. Appl. Phys. 26, 785(1987).)と $(BH)_{max} = 52.3 MGOe$ (組成: $Nd_{29} wt\%$, $Fe_{70} wt\%$, $B_{1} wt\%$, E. Otsuki, T. Otsuka and T. Imai, Eleventh International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Pittsburgh, PA, 21-24 October, 1990.)で、これらより測定温度が高く、磁気特性も正確に校正されている。 $Nd-Fe-B$ 磁石は Br の温度係数が大きく、測定温度が例えば $1^\circ C$ 高くても $(BH)_{max}$ を減少させる。今回の測定は $24^\circ C$ の少々高い測定温度で得られた結果であり、本願発明の効果の顕著性を表している。

【0020】(実施例2)表1に示す組成の平均粒径 $5 \mu m$ の微粉末を実施例1と同様に得て、No. 3および8を除いて鉱物油を添加剤として加え表1に示す圧力で成形を行った。なお、配向磁界は25kOeである。その後真空中 $1080 \sim 1100^\circ C \times 1 hr.$ で焼結、 $510 \sim 550^\circ C \times 1 hr.$ 熱処理を行って磁石を得た。

【0021】

【表1】

No	化学組成 (at. %)	成形圧 (t/cm ²)	配向 方向	備考
1	Nd _{12.8} Dy _{0.4} Fe _{75.3} Co _{4.5} B _{6.0} Nb _{0.5} Al _{0.5}	0.17	横 磁 場 成 形	本
2	Nd _{12.8} Dy _{0.4} Fe _{75.3} Co _{4.5} B _{6.0} Nb _{0.5} Al _{0.5}	0.3		発
3	Nd _{12.8} Dy _{0.4} Fe _{75.3} Co _{4.5} B _{6.0} Nb _{0.5} Al _{0.5}	0.5		明
4	Nd _{12.8} Dy _{0.4} Fe _{75.3} Co _{4.5} B _{6.0} Nb _{0.5} Al _{0.5}	2.0		従来
5	Nd _{13.0} Fe _{80.1} B _{6.0} Ga _{0.8}	0.15	縦 磁 場 成 形	本
6	Nd _{13.0} Fe _{80.1} B _{6.0} Ga _{0.8}	0.25		発
7	Nd _{13.0} Fe _{80.1} B _{6.0} Ga _{0.8}	0.5		明
8	Nd _{13.0} Fe _{80.1} B _{6.0} Ga _{0.8}	2.0		従来

【0022】得られた磁石の磁気特性を実施例1と同様にして測定した。結果を表2に示すが、本発明による永久磁石は、従来の永久磁石に比べI(105)/I(006)が高く、その結果磁気特性も向上していることが

わかる。

【0023】

【表2】

No	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)	配向度 (%)	I(105) /I(006)	備考
1	14.5	14.1	50.1	96	1.32	本
2	14.3	14.5	49.0	95.5	1.28	発
3	14.1	14.6	48.7	95	1.22	明
4	13.4	15.0	42.3	91	0.90	従来
5	13.4	10.8	42.4	94	1.07	本
6	13.1	11.0	40.8	93	0.96	発
7	12.9	11.2	39.5	92	0.83	明
8	12.7	11.7	37.8	90	0.75	従来

【0024】

【発明の効果】Nd-Fe-B系磁石の配向度を改善し、特徴的に(006)面の(105)面に対する相対的X線回折強度を大きくした磁石を提供でき、磁気特性を改善できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】微粉碎粉を磁界中配向させた時の配向方向に垂直な面のX線回折パターンである。

【図2】(a)は25kOeの印加磁界で配向させた微

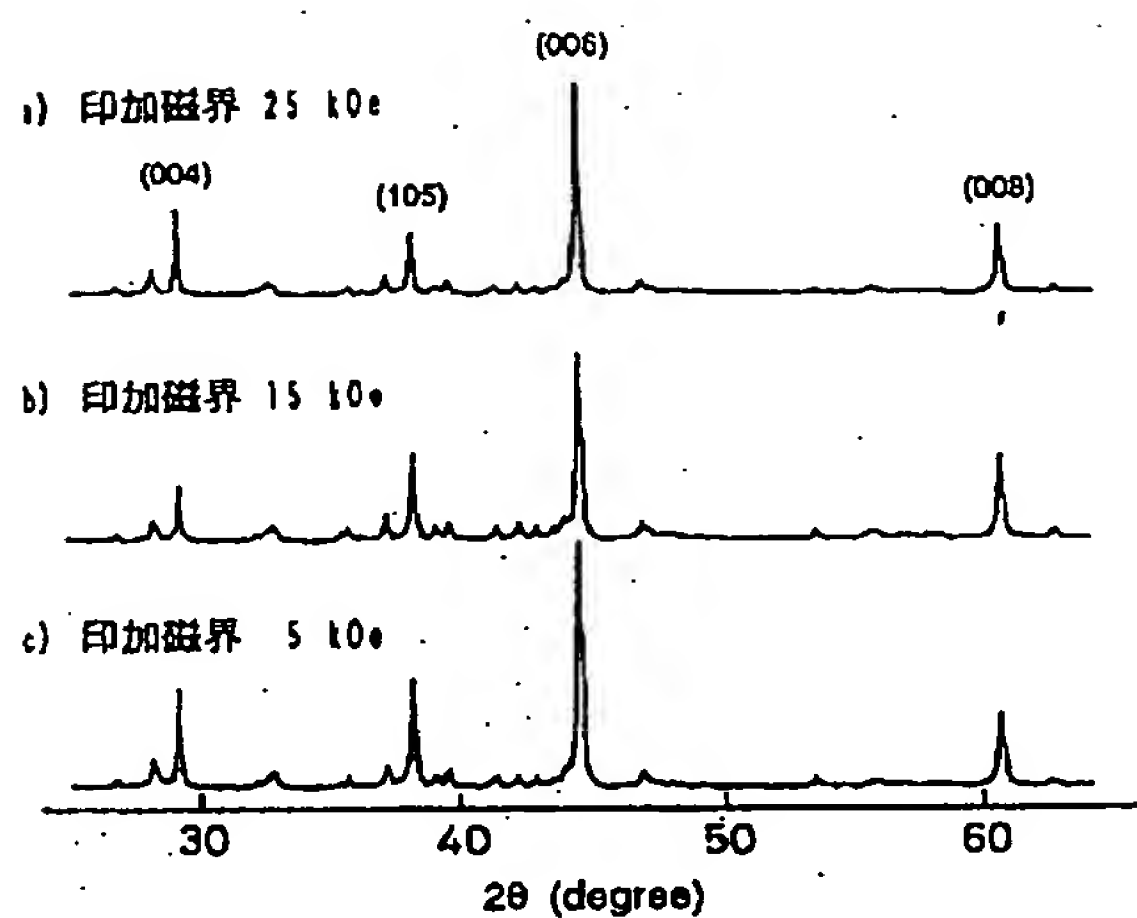
粉のX線回折パターン、また(b)は磁気凝集を低減させた微粉を同じく25kOeの磁界で配向させた時のX線回折パターンである。

【図3】成形圧の異なる成形体の配向方向に垂直な面についてのX線回折パターンである。

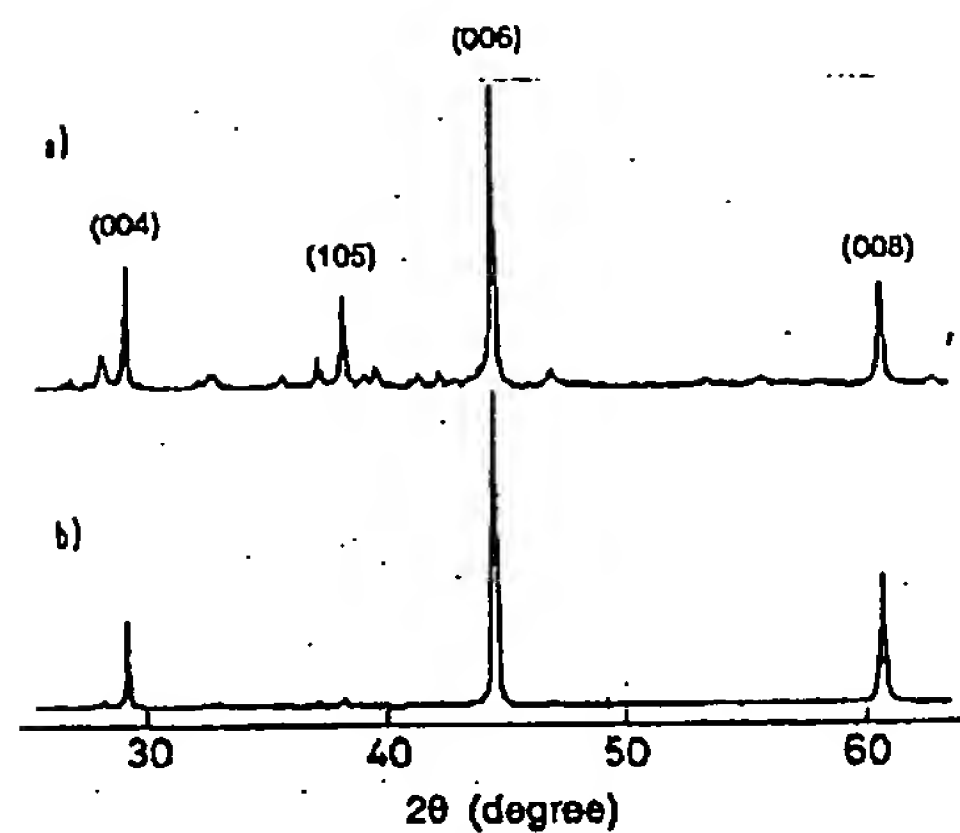
【図4】焼結体と成形体のX線回折パターンである。

【図5】Nd_{12.8}Fe_{76.4}Co_{4.5}B_{6.2}Ga_{0.1}磁石の減磁曲線である。

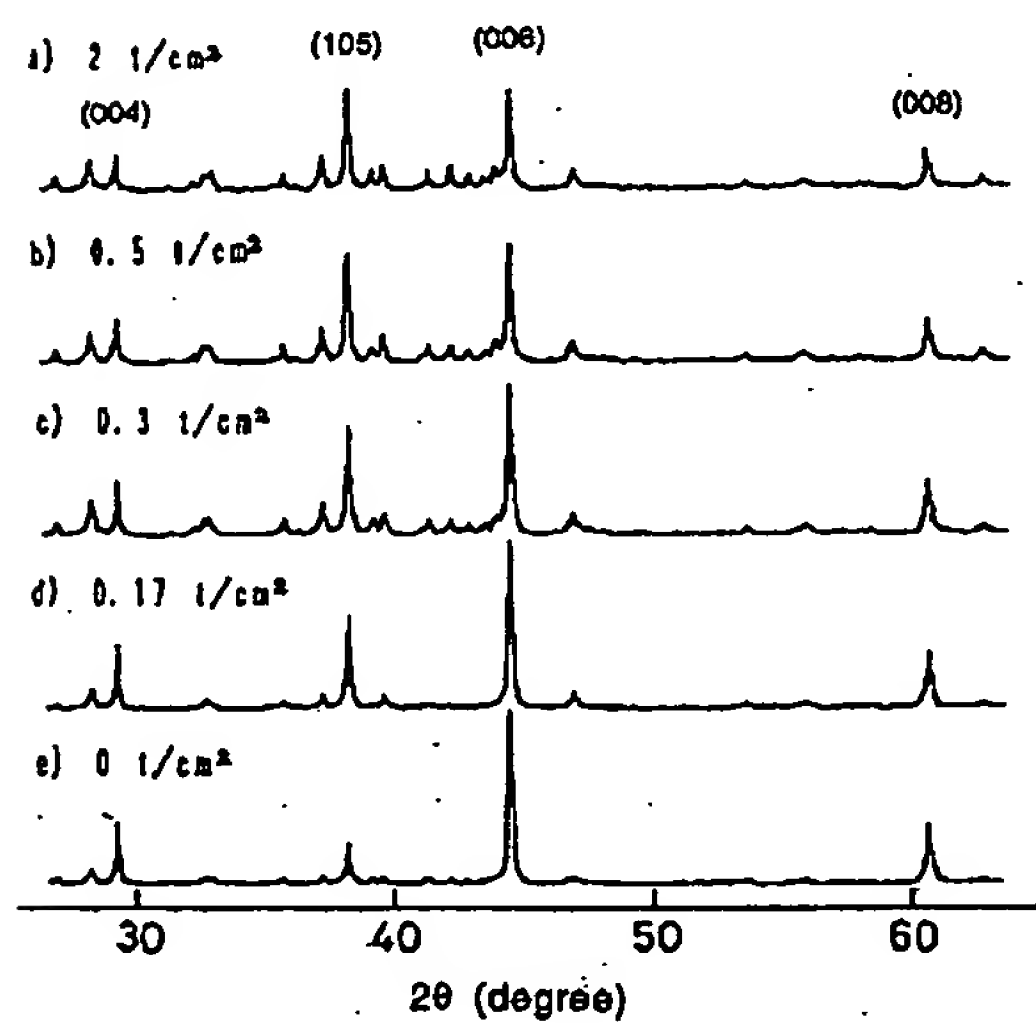
【図1】



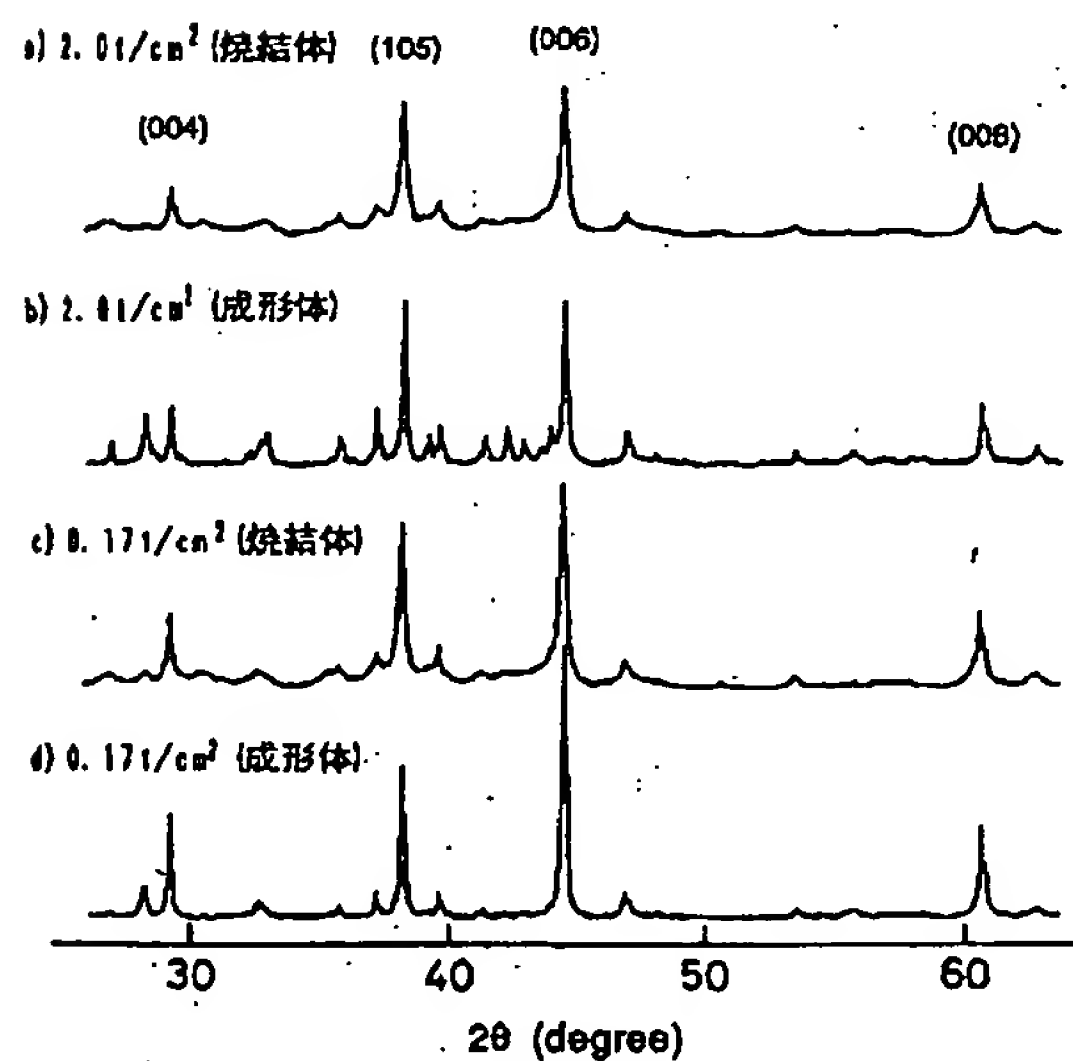
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

